

2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-170563**(43)Date of publication of application : **14.06.2002**

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

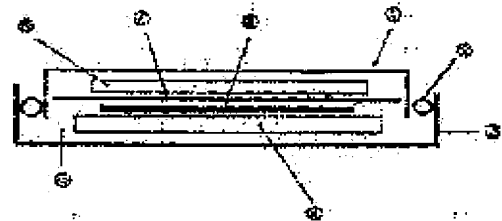
H01M 10/40

(21)Application number : **2000-364153**(71)Applicant : **NIKKO MATERIALS CO LTD**(22)Date of filing : **30.11.2000**(72)Inventor : **NAGASE RYUICHI****KOHIRO KENJI****(54) MANGANESE SYSTEM POSITIVE ELECTRODE MATERIAL HAVING EXCELLENT CYCLE PROPERTY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a Mn system positive electrode material and a lithium secondary battery using the material which finely maintains an initial capacity and a large charging factor, stabilizes an oxidation number of the Mn in the material, and has a good cycle property of charging.

SOLUTION: A positive electrode active material for the lithium secondary battery is a particle expressed by formula $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ (x is 0-0.20). A surface of Mn system positive material, which is excellent in the cycle property, is coated with $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (x is more than 0 and less than 1.0).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-170563
(P2002-170563A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-364153(P2000-364153)

(22)出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(71)出願人 59100/860

株式会社日鉱マテリアルズ
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72)発明者 長瀬 隆一

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(72)発明者 小廣 健司

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(74)代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

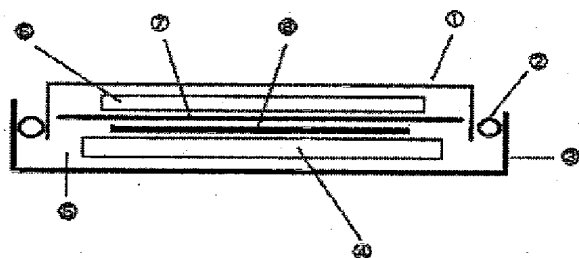
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 サイクル特性に優れたMn系正極材料及び同正極材料を用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 初期容量を良好に維持するとともに、該物質のMn酸化数を安定させ、高充電率を維持する良好な充電サイクル特性を有するMn系正極材料及び同正極材料を用いたリチウム二次電池を得る。

【解決手段】 $Li_{1+x}(Mn_{2-x})O_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) の化学式で表される粒状のリチウム二次電池用正極活物質材料であって、その表面が $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1.0$) でコーティングされていることを特徴とするサイクル特性に優れたMn系正極材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) の化学式で表される粒状のリチウム二次電池用正極活物質材料であって、その表面が $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1.0$) でコーティングされていることを特徴とするサイクル特性に優れたMn系正極材料。

【請求項2】 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) の化学式で表される粒状のリチウム二次電池用正極活物質材料であって、その表面が $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.7 < x < 0.9$) でコーティングされていることを特徴とするサイクル特性に優れたMn系正極材料。

【請求項3】 正極活物質材料の平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、タップ密度が 2.0 g/cc 以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料。

【請求項4】 コーティングされる $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のそれぞれに記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料。

【請求項5】 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ のコーティング層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のそれぞれに記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料。

【請求項6】 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 粉粒に圧縮と剪断力を与えて母粒子である正極活物質材料にコーティングされたものであることを特徴とする請求項1～5のそれぞれに記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料。

【請求項7】 請求項1～6のそれぞれに記載のMn系正極材料を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池用正極材料、特にサイクル特性に優れたMn系正極材料及び同正極材料を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は従来の二次電池に比べ高いエネルギー密度を有するので、携帯電話、携帯用ビデオカメラ、ノート型パソコンなどの電子機器用電池として普及しているが、将来的には電気自動車や一般家庭の分散配置型電源としての利用が期待されており、さらに高容量、高能率の電池を得るための研究開発が盛んに行われている。

【0003】 現在、市販されているリチウム二次電池用正極活物質には、 LiCoO_2 が用いられているが、熱的安定性が悪いため安全性に問題があり、またコバルト自体の地球資源の採掘可能な埋蔵量が少なく、高価であるという欠点を持っている。これに替わるものとして、

豊富な資源を持ち経済性に優れているリチウム・ニッケル複合酸化物の研究が行われている。しかし、このリチウム・ニッケル複合酸化物は LiNiO_2 の合成の際に酸素気流が必要であるという工程の難しがあり、またNiの一部が本来Liの入るべきサイトに混入するなどの結晶の乱れがあつて十分なサイクル特性が得られないという欠点があるので殆ど実用化に至っていないのが現状である。

【0004】 このようなことから、コバルトやニッケルに比べさらに価格が安く、埋蔵されている量も豊富である $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ スピネル化合物が注目され、近年研究が盛んに行われている。そして上記のような電気自動車等の用途にも対応できるものと期待されている。このリチウム・マンガン複合酸化物であるスピネル $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ はLiが8a四面体サイトに、Mnは16d八面体サイトにある。酸素の配置は立方細密充填構造であり、基本の骨格は $\lambda\text{-MnO}_2$ である。リチウムイオンは可逆的に四面体サイトを占めるので $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を正極材とするリチウム二次電池においては基本骨格の構造破壊は殆ど起こらない。充放電に伴って結晶格子の膨張・収縮が起こるのみである。このため充放電が安定しているという特徴を有している。

【0005】 ところが、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ スピネル化合物はこのように熱的安定性が高いけれども、これを正極活物質として使用した二次電池はサイクル特性が悪く、実用上の大きな支障となっている。従来、この欠点を改良しようとして活物質の均一性を高めたり、他の物質のドーピングなどの方法を用いてサイクル特性改善の図られているがいまだ十分なものとは言えない。例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ スピネル化合物のMn塩のMnサイトをZn、Ti、Zr等で一部置換する提案がなされた。しかし、これによって得たものは、Mn酸化数が大きく変動し、初期容量が著しく低下するという問題があった。このようなことから、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ スピネル化合物は、さらに改良がなければ実用に供することができなかった。

【0006】 従来、 LiMn_2O_4 スピネル化合物のサイクル特性を改善する方法として、 LiMn_2O_4 粉の表面にAgを被覆する技術の提案がなされている(「 LiMn_2O_4 粉の表面処理の充放電特性への影響 I. Ag被覆」Electrochemistry 67, No.4(1999) p.359-363)。しかし、この技術報告書によると LiMn_2O_4 粒子へのAg被覆により、 30°C では充放電サイクル特性は良好であったが、 60°C ではサイクル特性数の増加とともに放電容量が低下し、50サイクル目の容量は初期容量の70%に低下し、必ずしも良好な結果が得られていない。しかも、 60°C では LiMn_2O_4 粉からのマンガンイオンの溶出があり、それをAg被覆では防止できないと報告されており、 LiMn_2O_4 粉の表面にAgを被覆することでは、サイクル特性の改善は

困難なことが分かっている。

【0007】また、 LiMn_2O_4 スピネル化合物の高温サイクル特性を改善する方法として、ポリアニリン高分子化合物で LiMn_2O_4 粒を被覆して電解液との直接的接触を防止し、マンガン溶解に起因する充放電容量の低下を抑制する方法が提案されている（「ポリアニリン被覆スピネル LiMn_2O_4 の充放電挙動」Electrochemistry 68, No. 7 (2000) p. 587-590）。しかし、この方法はサイクル数が少ない場合に効果があること報告がなされているが、サイクル数が増大する場合の効果は十分に確認されていない。しかも、ポリアニリン自体の充放電挙動が電解液に強く依存するため、電解液の種類によっては十分な効果が得られず、汎用性のある安定したサイクル特性改善効果のある材料とは必ずしも言えない問題がある。この外、 LiMn_2O_4 粒子に $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 層を形成するか又は $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ との複合体として、高電位における充放電時にマンガンの溶出を防止し、サイクル特性を向上させようとするもの（特開平10-199528）あるいはスピネルマンガン正極活物質粒子お表面のマンガンの一部をSc、Ti、V、Cr、Fe、希土類の遷移金属で置換して表面層を形成しサイクル特性を向上させようとするもの（特開2000-30709）が提案されている。しかし、表面被覆層形成の作業工程が複雑になり、また安定した十分なサイクル特性を向上させることができないという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウム二次電池用正極材料として $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) の化学式で表されるスピネル化合物を使用し、初期容量を良好に維持するとともに、高温での劣化を抑制し、高充電率を維持する良好な充電サイクル特性を有するMn系正極材料及び同正極材料を用いたリチウム二次電池を確立することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、この知見に基づき、

1. $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) の化学式で表される粒状のリチウム二次電池用正極活物質材料であって、その表面が $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1.0$) でコーティングされていることを特徴とするサイクル特性に優れたMn系正極材料
2. $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) の化学式で表される粒状のリチウム二次電池用正極活物質材料であって、その表面が $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.7 < x < 0.9$) でコーティングされていることを特徴とするサイクル特性に優れたMn系正極材料
3. 正極活物質材料の平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、タップ密度が 2.0 g/cc 以上であることを特徴とする上記1又は2記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料

4. コーティングされる $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1～3のそれぞれに記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料

5. $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ のコーティング層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1～4のそれぞれに記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料

6. $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 粉粒に圧縮と剪断力を与えて母粒子である正極活物質材料にコーティングされたものであることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載のサイクル特性に優れたMn系正極材料

7. 上記1～6のそれぞれに記載のMn系正極材料を用いたリチウム二次電池を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】現在、リチウム二次電池に用いられる $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ スピネル化合物は実験室レベルの特殊なケースを除き、実用的なレベルでは粉末状のリチウム塩（炭酸塩）とマンガン塩（酸化物）を混合して熱処理する固相反応法が用いられている。固相反応法はリチウム塩（炭酸塩）中のリチウムとマンガン塩（酸化物）中のマンガンの相互拡散を主反応として進む。この場合、相互に均一拡散するのが理想であるが、リチウム塩（炭酸塩）は熱的に不安定で分解しやすく、実際にはマンガン塩（酸化物）中にリチウムが拡散する形で反応が進む。

【0011】スピネル化合物の平均粒径は二酸化マンガンの粒径に依存するが、本発明の平均粒径は5ミクロン以上、20ミクロン以下の大きさに調整され、またタップ密度が 2.0 g/cc 以上であるのが望ましい。平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 未満では電解液へのMn溶解の進行が速く効果が期待できない。また、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ を超えると相対的に粗粒が増え、塗布性や電池特性に問題を生じる。さらに、タップ密度が 2.0 g/cc 未満では、電池作製時のプレス時に粒の破壊を生じ電池特性に悪影響を与える。これらのスピネル化合物の出発原料としては、市販の化学合成二酸化マンガンをを用いても良いし、微粒炭酸マンガンを酸化して作製しても良い（特願平11-085106、特願2000-043588参照）。これらの出発原料とリチウム塩（炭酸塩）を混合し、不活性雰囲気中、大気中又は酸化雰囲気中で $650 \sim 900^\circ\text{C}$ の間で電気炉等の加熱装置を用いて熱処理することによって得られる。

【0012】上記のように、Mn系正極材における問題点の一つとして高温での劣化が大きいことが挙げられるが、その要因として電解液と水分の反応で生成するHFがMn系正極材に作用して劣化することが挙げられる。近年Ni-Co系正極材料がHFに対して劣化防止の効果があることが見出されている。そのため、Mn系正極材とNi-Co系正極材料とを混合した混合正極材料の提案がなされている。しかし、これによってもサイクル

劣化が大きくなり実用的ではない結果が得られている。このため、本発明は $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$)の化学式で表される粒状のリチウム二次電池用正極活物質材料に、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1.0$)、好ましくは $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.7 < x < 0.9$)をコーティングし、高温時におけるマンガン系正極材料とHFとの反応を抑制し、サイクル劣化を防止するものである。なお、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ に種々の元素をドーピングした材料についても同様の効果が得られる。

【0013】コーティングする $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超えるとコーティング自体が困難となり、コーティングの効果が得られない。また、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ のコーティング層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。コーティング層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ を超えると充放電時のLiの移動に悪影響を与える。好適な範囲は $0.01 \sim 0.2\mu\text{m}$ である。これらの $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ コーティングは、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ の粉粒に圧縮と剪断力を与えて母粒子である $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ の正極活物質材料にコーティングすることが望ましい。これによって、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ を母粒子である正極活物質材料を破壊せずに該正極活物質材料に均一に被覆することができる。以上の $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ コーティング層を形成することによって、初期容量を低下させずに、自己放電の低減、高サイクル特性のリチウム二次電池用正極材料を得ることが可能になった。

【0014】

母材と導電性カーボンコーティング正極材料の
各サイクルの放電容量

	母 材	実 施 例
初期放電容量	115.2	109.4
10サイクル	111.4	107.9
20サイクル	109.7	106.2
30サイクル	108.5	105.0
40サイクル	107.3	104.4
50サイクル	106.7	103.3
60サイクル	104.4	101.5
70サイクル	102.7	100.4
80サイクル	98.0	99.2
90サイクル	88.1	96.8
100サイクル	—	96.0

放電容量単位： mAh/g

【0017】表1に示すように母材のサイクル特性は、初期放電容量は 115.2mAh/g であり、50サイ

【実施例】以下、実施例に基づいて説明する。本実施例は好適な1例にすぎず、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。したがって、本発明の技術思想の範囲で種々の変形や他の実施例及び態様を含むものである。本発明の実施に当たって、図1に示すコイン型セルを用いて電池特性の評価を行った。このコイン型セルは正極活物質を導電性カーボン及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとn-メチルピロリドンを混合し、ドクターブレード法でSUS板4上に成膜したものを正極8とした。これにセパレータ7及び負極6としての金属リチウム板及び電解液5としてEC/DMC溶液を用いてSUS製の上下蓋1、3及びテフロン（登録商標）製のシールガasket 2にて封入したものを使用した。このセルにより電池性能として、 55°C でのサイクル試験をC/2充電、1C放電で100サイクルまで行った。

【0015】微細粒炭酸マンガンを経処理した酸化マンガンを出発原料として、炭酸リチウムと混合し、大気中 750°C で熱処理して、スピネル構造のマンガン酸リチウムをリチウム二次電池用正極材料として得た。この時の平均粒径は出発原料に依存するが、本発明の範囲内である平均粒径 $10\mu\text{m}$ に調整した。この正極材料を母材として、これに平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ を $0.1\mu\text{m}$ の厚さでコーティングした。なお、コーティング材は平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ をボールミルで湿式粉碎し乾燥して準備した。

【0016】

【表1】

クルまではほぼ一定の比率で低下するが、60サイクル目で急激な低下を示す。この低下傾向はさらにサイクル

を増加させると顕著であり、80サイクルで98.0mAh/g、90サイクルで88.1mAh/gとなった。これに対して、実施例のコーティングした材料のサイクル特性は、初期放電容量109.4mAh/gであり、50サイクルまでは母材同様一定の比率で低下する。それ以降も低下傾向は同様であるが、80サイクル目では99.2mAh/gと母材の放電容量を逆転する。実施例のサイクル特性は100サイクル以降も同様

の低下傾向で推移し、200サイクルを超えても急激な低下は見られなかった。

【0018】サイクル劣化率(mAh/g/サイクル)を以下の式で計算し、表2にまとめた。

サイクル劣化率 = (N回目の放電容量 - M回目の放電容量) / (M - N) × 100

【0019】

【表2】

	母 材	実 施 例
1～50サイクル	0.170	0.122
50から100サイクル	0.465	0.146

【0020】表2に示したとおり、母材のサイクルの低下傾向は50サイクルを境に急激に悪化したのに対して、実施例では50サイクル以降も同様の低下率で安定したサイクル劣化率となった。このように本発明の $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ をコーティングしたリチウム二次電池用正極材料のサイクル特性の向上が著しいことが分かる。

【0021】

【発明の効果】リチウム二次電池用正極材料として $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$)の化学式で表されるスピネル化合物を使用し、初期容量を良好に維持するとともに、高充電率を維持する良好な充電サイクル特性を有するMn系正極材料及び同正極材料を用いたリチウム二次電池を得ることができるという優れた

効果を有する。

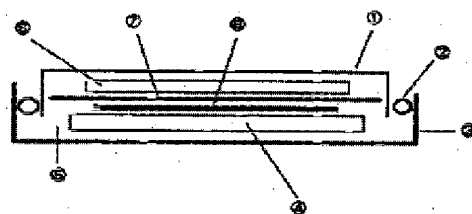
【図面の簡単な説明】

【図1】電池特性評価用コイン型セルの断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 上蓋
- 2 シールガスケット
- 3 下蓋
- 4 SUS板
- 5 電解液
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 8 正極

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AK19 AL12 AM03
AM05 AM07 BJ03 CJ05 CJ22
DJ16 HJ02 HJ04 HJ05 HJ08
5H050 AA07 BA17 CA08 CA09 CA29
FA17 FA18 GA07 GA22 HA02
HA04 HA05 HA08